

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/518597

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/001079 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C22C 21/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/001916

(22) Date de dépôt international : 23 juin 2003 (23.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/07873 25 juin 2002 (25.06.2002) FR

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ALUMINIUM PECHINEY [FR/FR]; 7, place du Chancelier Adenauer, F-75218 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LASLAZ, Gérard [FR/FR]; 714, route du Mercier, F-38570 Le Cheylas (FR). GARAT, Michel [FR/FR]; 5, chemin des Mûriers, F-38430 Moirans (FR).

(74) Mandataire : Mougeot, Jean-Claude; Péchiney, 217, Cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PART CAST FROM ALUMINIUM ALLOY WITH HIGH HOT STRENGTH

(54) Titre : PIECE MOULEE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM A HAUTE RESISTANCE A CHAUD

(57) Abstract: The invention relates to a cast part with high creep strength, such as a cylinder head or a crankcase, which is made from alloy having the following composition (wt.-%): Si: 5-11 and preferably 6.5-7.5; Fe < 0.6 and preferably < 0.3; Mg: 0.15-0.6 and preferably 0.25-0.5; Cu: 0.3-1.5 and preferably 0.4-0.7; Ti: 0.05-0.25 and preferably 0.08-0.2; Zr: 0.05-0.25 and preferably 0.12-0.18; Mn < 0.4 and preferably 0.1-0.3; Zn < 0.3 and preferably < 0.1; Ni < 0.4 and preferably < 0.1; and other elements < 0.10 each and 0.3 in total, with the remainder being aluminium. The inventive part preferably undergoes solution treatment, quenching and tempering, T6 or T7.

(57) Abrégé : L'objet de l'invention est une pièce moulée à haute résistance au fluage, notamment une culasse ou un carter de moteur, en alliage de composition (% en poids) : Si : 5-11 et de préférence 6,5-7,5 Fe < 0,6 et de préférence < 0,3 Mg : 0,15-0,6 « 0,25-0,5 Cu : 0,3-1,5 « 0,4-0,7 Ti : 0,05-0,25 « 0,08-0,20 Zr : 0,05-0,25 0,12-0,18 Mn < 0,4 « 0,1-0,3 Zn < 0,3 « < 0,1 Ni < 0,4 « < 0,1 autres éléments < 0,10 chacun et 0,30 au total, reste aluminium. La pièce est, de préférence, traitée par mise en solution, trempe et revenu à l'état T6 ou T7.

WO 2004/001079 A2

Pièce moulée en alliage d'aluminium à haute résistance à chaud

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne les pièces moulées en alliage d'aluminium soumises à des contraintes thermiques et mécaniques élevées, notamment les culasses et les carters de moteurs à combustion interne, et plus particulièrement de moteurs turbochargés à essence ou diesel. On trouve également, en dehors de l'automobile des pièces soumises aux mêmes types de contraintes, par exemple dans le domaine de la mécanique ou de l'aéronautique.

Etat de la technique

15

Dans la fabrication des culasses de moteurs, on utilise habituellement deux familles d'alliages d'aluminium :

- 1) les alliages contenant de 5 à 9% de silicium, de 3 à 4% de cuivre et du magnésium. Il s'agit le plus souvent d'alliages de seconde fusion, avec des teneurs en fer comprises entre 0,5 et 1%, et des teneurs en impuretés, notamment en manganèse, zinc, plomb, étain ou nickel, assez élevées. Ces alliages sont généralement utilisés sans traitement thermique (état F) ou simplement stabilisés (état T5). Ils sont plutôt destinés à la fabrication de culasses de moteurs à essence assez peu sollicités thermiquement. Pour les pièces plus sollicitées destinées aux moteurs diesel ou turbo-diesel, on utilise des alliages de première fusion, avec une teneur en fer inférieure à 0,3%, traités thermiquement à l'état T6 (revenu au pic de résistance mécanique) ou T7 (sur-revenu).
- 2) Les alliages de première fusion contenant de 7 à 10% de silicium et du magnésium, traités à l'état T6 ou T7, pour les pièces les plus sollicitées comme celles destinées aux moteurs turbo-diesel.

30

Ces deux grandes familles d'alliages conduisent à des compromis différents entre les diverses propriétés d'emploi : résistance mécanique, ductilité, tenue au fluage et à la fatigue. Cette problématique a été décrite par exemple dans l'article de R. Chuimert

et M. Garat : « Choix d'alliages d'aluminium de moulage pour culasses Diesel fortement sollicitées », paru dans la Revue SIA de mars 1990. Cet article résume ainsi les propriétés de 3 alliages étudiés :

- Al-Si5Cu3MgFe0,15 T7 : bonne résistance – bonne ductilité
- 5 - Al-Si5Cu3MgFe0,7 F : bonne résistance – faible ductilité
- Al-Si7Mg0,3Fe0,15 T6 : faible résistance – extrême ductilité

La première et la troisième combinaison alliage-état peuvent être utilisées pour les culasses fortement sollicitées. Cependant, on a continué à rechercher un compromis amélioré entre résistance et ductilité. Le brevet FR 2690927 au nom de la
10 demanderesse, déposé en 1992, décrit des alliages d'aluminium résistant au fluage contenant de 4 à 23% de silicium, au moins l'un des éléments magnésium (0,1 – 1%), cuivre (0,3 – 4,5%) et nickel (0,2 – 3%), et de 0,1 à 0,2% de titane, de 0,1 à 0,2% de zirconium et de 0,2 à 0,4% de vanadium. On observe une amélioration de la tenue au fluage à 300°C sans perte notable de l'allongement mesuré à 250°C.

15 L'article de F. J. Feikus « Optimization of Al-Si cast alloys for cylinder head applications » AFS Transactions 98-61, pp. 225-231, étudie l'ajout de 0,5% et 1% de cuivre à un alliage AlSi7Mg0,3 pour la fabrication de culasses de moteurs à combustion interne. Après un traitement T6 classique comportant une mise en solution de 5 h à 525°C, suivi d'une trempe à l'eau froide et d'un revenu de 4 h à
20 165°C, il n'observe aucun gain en limite d'élasticité, ni en dureté à température ambiante, mais à des températures d'utilisation au delà de 150°C, l'ajout de cuivre apporte un gain significatif de limite d'élasticité et de résistance au fluage.

Le brevet EP 1057900 (VAW Aluminium), déposé en 1999, est un développement dans la même voie et décrit l'ajout à un alliage Al-Si7Mg0,3Cu0,35 de quantités
25 étroitement contrôlées de fer (0,35 – 0,45%), de manganèse (0,25 – 0,30%), de nickel (0,45 – 0,55%), de zinc (0,10 – 0,15) et de titane (0,11 – 0,15%). Cet alliage présente aux états T6 et T7 une bonne résistance au fluage, une conductivité thermique élevée, une ductilité satisfaisante et une bonne tenue à la corrosion.

Le but de la présente invention est d'améliorer encore la résistance mécanique et la
30 tenue au fluage des pièces moulées en alliages du type AlSiCuMg dans le domaine de température 250-300°C, sans dégrader leur ductilité, et en évitant la multiplication des éléments d'addition qui peuvent poser problème au recyclage.

Objet de l'invention

L'objet de l'invention est une pièce moulée à haute résistance mécanique à chaud et haute résistance au fluage en alliage de composition (% en poids) :

5	Si : 5 – 11	et de préférence 6,5 – 7,5
	Fe < 0,6	et de préférence < 0,3
	Mg : 0,15 – 0,6	« « 0,25 – 0,5
	Cu : 0,3 – 1,5	« « 0,4 – 0,7
	Ti : 0,05 – 0,25	« « 0,08 – 0,20
10	Zr : 0,05 – 0,25	« « 0,12 – 0,18
	Mn < 0,4	« « 0,1 – 0,3
	Zn < 0,3	« « < 0,1
	Ni < 0,4	« « < 0,1

autres éléments < 0,10 chacun et 0,30 au total, reste aluminium.

- 15 La pièce est, de préférence, traitée par mise en solution, trempe et revenu à l'état T6 ou T7.

Description de l'invention

- 20 L'invention repose sur la constatation par la demanderesse qu'en ajoutant une faible quantité de zirconium à un alliage au silicium contenant moins de 1,5% de cuivre et moins de 0,6% de magnésium, on pouvait obtenir, sur des pièces moulées traitées à l'état T6 ou T7, une bonne résistance mécanique et une bonne tenue au fluage dans le domaine 250-300°C, sans perte de ductilité. Ce résultat est obtenu sans avoir à
- 25 utiliser des éléments comme le nickel ou le vanadium qui posent des problèmes au recyclage. De plus, le nickel a l'inconvénient de réduire la ductilité de la pièce.
- Comme la plus grande partie des alliages destinés à la fabrication des culasses de moteurs, l'alliage contient de 5 à 11% de silicium, et de préférence de 6,5 à 7,5%. Le fer est maintenu en dessous de 0,6%, et de préférence en dessous de 0,3%, ce qui
- 30 veut dire qu'il peut s'agir d'alliages de première ou de deuxième fusion, avec une préférence pour la première fusion lorsqu'on souhaite un allongement à la rupture élevé.

Le magnésium est un élément d'addition habituel des alliages pour culasses ; à une teneur d'au moins 0,15%, et en association avec le cuivre, il permet d'améliorer les propriétés mécaniques à 20 et 250°C. Au-delà de 0,6%, on risque de réduire la ductilité à température ambiante.

- 5 L'addition de 0,3 à 1,5%, et de préférence de 0,4 à 0,7%, de cuivre permet d'améliorer la résistance mécanique sans affecter la résistance à la corrosion. De plus, la demanderesse a constaté que, dans ces limites, la ductilité et la résistance à chaud des pièces à l'état T6 ou T7 n'étaient pas abaissées. De plus, il est apparu, de manière surprenante, que, lorsque les teneurs en % en Cu et Mg augmentent
- 10 conjointement dans les limites indiquées précédemment en suivant la condition : $0,3\text{Cu} + 0,18 < \text{Mg} < 0,6$, on améliore de manière significative la résistance mécanique à chaud et la tenue au fluage à 250°C.

A une teneur de plus de 0,1%, le manganèse a, lui aussi, un effet positif sur la résistance mécanique à 250°C, mais cet effet plafonne au-delà d'une teneur de 0,4%.

- 15 La teneur en titane est maintenue entre 0,05 et 0,25%, ce qui est assez habituel pour ce type d'alliage. Le titane contribue à l'affinage du grain primaire lors de la solidification, mais, dans le cas des alliages selon l'invention, il contribue aussi, en liaison avec le zirconium, à la formation, lors de la mise en solution de la pièce moulée, de dispersoïdes très fins ($< 1 \mu\text{m}$) AlSiZrTi situés à cœur de la solution
- 20 solide $\alpha\text{-Al}$ qui sont stables au-delà de 300°C, contrairement aux phases Al_2CuMg , AlCuMgSi , Mg_2Si et Al_2Cu qui coalescent à partir de 150°C.

Ces phases de dispersoïdes ne sont pas fragilisantes contrairement aux phases au fer AlSiFe et AlSiMnFe de taille importante (20 à 100 μm), ainsi qu'aux phases au nickel, qui se forment à la coulée dans les espaces interdendritiques.

- 25 Les pièces sont fabriquées par les procédés habituels de moulage, notamment le moulage en coquille par gravité et le moulage basse pression pour les culasses, mais également le moulage au sable, le squeeze casting (en particulier dans le cas d'insertion de composites) et le moulage à mousse perdue (lost foam).

- Le traitement thermique comporte une mise en solution typiquement de 3 à 10 h à
- 30 une température comprise entre 500 et 545°C, une trempe de préférence à l'eau froide, une attente entre trempe et revenu de 4 à 16 h, et un revenu de 4 à 10 h à une température comprise entre 150 et 240°C. La température et la durée du revenu sont

ajustées de manière à obtenir, soit un revenu au pic de résistance mécanique (T6), soit un sur-revenu (T7).

Les pièces selon l'invention, et notamment les culasses et les carters de moteur d'automobile ou d'avion, présentent à la fois une résistance mécanique élevée, une
5 bonne ductilité, une résistance mécanique à chaud et une résistance au fluage supérieures à celles des pièces de l'art antérieur.

Exemples

10 Exemple 1

On a élaboré dans le creuset en carbure de silicium d'un four électrique 100 kg d'alliage A de composition (% en poids) :

Si = 7,10 Fe = 0,15 Mg = 0,37 Ti = 0,14 Sr = 170 ppm

15 100 kg d'alliage B de même composition avec une addition complémentaire de 0,49% de cuivre

100 kg d'alliage C de même composition que B avec une addition complémentaire de 0,14% de zirconium.

20 Ces compositions ont été mesurées par spectrométrie d'émission par étincelle, sauf pour Cu et Zr qui ont été mesurés par spectrométrie d'émission à plasma induit.

On a coulé 50 éprouvettes coquille de traction AFNOR de chaque alliage. Ces éprouvettes ont été soumises à un traitement thermique comportant une mise en solution de 10 h à 540°C, précédée pour les alliages au cuivre B et C d'un palier de 4 h à 500°C pour éviter la brûlure, une trempe à l'eau froide, une maturation à la
25 température ambiante de 24 h et un revenu de 5 h à 200°C.

A partir de ces éprouvettes, on a usiné des éprouvettes de traction et des éprouvettes de fluage de manière à mesurer les caractéristiques mécaniques (résistance à la rupture R_m en MPa, limite d'élasticité $R_{p0,2}$ en MPa et allongement à la rupture A en %)
30 à la température ambiante, à 250°C et à 300°C. Les résultats sont indiqués au tableau 1 :

Tableau 1

	R _m	R _{p0,2}	A	R _m	R _{p0,2}	A	R _m	R _{p0,2}	A
Temp.	Amb.	Amb.	Amb.	250°C	250°C	250°C	300°C	300°C	300°C
A	299	257	9,9	61	55	34,5	43	40	34,5
B	327	275	9,8	73	66	34,5	44	40	34,6
C	324	270	9,8	68	63	34,5	45	42	35,0

On constate que l'addition de cuivre à l'alliage A est favorable à la résistance mécanique, aussi bien à froid qu'à chaud, sans modifier l'allongement, et que l'addition de zirconium à B est pratiquement sans influence sur les caractéristiques mécaniques.

On a mesuré ensuite sur les éprouvettes de fluage, pour les alliages B et C, l'allongement (en %) après 100 h à 250°C et 300°C sous différents niveaux de contrainte (en MPa). Les résultats sont indiqués au tableau 2 :

Tableau 2

Température (°C)	250	250	300
Contrainte (MPa)	45	40	22
A (%) alliage B	2,43	0,134	0,136
A(%) alliage C	0,609	0,079	0,084

On constate qu'à température et contrainte identiques, l'alliage C avec addition de zirconium présente un comportement au fluage nettement amélioré, la déformation sous charge constante étant réduite, selon le cas, de 40 à 75%.

Exemple 2

On a préparé, dans les mêmes conditions que pour l'alliage C de l'exemple 1, 10 éprouvettes de chacun des 5 alliages D à H en faisant varier la teneur en cuivre et en magnésium à l'intérieur des limites de composition préférentielles mentionnées plus haut. Les compositions des alliages sont indiquées au tableau 3 :

Tableau 3

Alliage	Si	Cu	Mg	Zr	Ti
D	7,1	0,4	0,3	0,14	0,12
E	7,1	0,4	0,4	0,14	0,12
F	7,1	0,5	0,35	0,14	0,12
G	7,1	0,65	0,3	0,14	0,12
H	7,1	0,65	0,4	0,14	0,12

On a mesuré de la même manière les caractéristiques mécaniques à 20°C et 250°C. Les résultats, correspondant à la moyenne des valeurs obtenues sur les éprouvettes de

5 chaque alliage, sont indiqués au tableau 4 :

Tableau 4

Alliage	R _m (MPa)	R _{0,2} (MPa)	A (%)	R _m (MPa)	R _{0,2} (MPa)	A (%)
	20°C	20°C	20°C	250°C	250°C	250°C
D	301	250	8,9	69	60	44,5
E	325	282	7,6	77	66	36,3
F	320	271	8,7	74	63	41,5
G	315	259	9,1	71	60	45,2
H	339	291	8,7	81	69	39,6

- 10 On constate que, dans les limites de composition testées, la résistance à la rupture et la limite élastique augmentent lorsque les teneurs en Cu et Mg augmentent, mais aussi que l'allongement est peu affecté. A 250°C, l'augmentation de 0,3 à 0,4% de la teneur en Mg a un effet très favorable sur la résistance à la rupture et la limite élastique, notamment pour l'alliage le plus chargé en cuivre (H).
- 15 D'autre part, à teneur en cuivre égale, l'augmentation de 0,3 à 0,4% de la teneur en magnésium améliore la résistance au fluage à 250°C, comme le montrent les résultats des essais de fluage sous contrainte de 40 MPa après 100, 200 et 300 h pour les alliages G et H, comme indiqué au tableau 5 :

8
Tableau 5

Durée	100 h	200 h	300 h
ε (%) G	0,098	0,48	1,20
ε (%) H	0,078	0,18	0,31

Exemple 3

5

On a préparé, de la même manière que pour l'alliage C de l'exemple 1, des éprouvettes des 6 alliages I à N dont la composition est indiquée au tableau 6 :

Tableau 6

10

Alliage	Si	Cu	Mg	Mn	Zr	Ti
I	7	0,5	0,3	—	0,14	0,12
J	7	0,5	0,3	0,15	0,14	0,12
K	7	1	0,3	-	0,14	0,12
L	7	1	0,3	0,15	0,14	0,12
M	7	1	0,3	0,25	0,14	0,12
N	7	1	0,5	0,25	0,14	0,12

On a mesuré les caractéristiques mécaniques à 250°C et les résultats sont indiqués au tableau 7 :

Tableau 7

15

Alliage	R _m (MPa)	R _{0,2} (MPa)	A (%)
I	73	62	45
J	76	65	37
K	70	59	46
L	77	62	47
M	77	62	46
N	90	75	33

On constate que l'addition de 0,1 à 0,3% de manganèse augmente d'au moins 5% la résistance mécanique à 250°C. Il n'y a pas, par contre, d'augmentation entre 0,15 et 0,25%. Enfin, pour l'alliage N à cuivre élevé, l'augmentation de la teneur en magnésium de 0,3 à 0,5% conduit à une augmentation spectaculaire et inexpliquée de la résistance mécanique à chaud.

Revendications

1. Pièce moulée à haute résistance au fluage en alliage de composition (% en
5 poids) :
Si : 5 – 11
Fe < 0,6
Mg : 0,15 – 0,6
Cu : 0,3 – 1,5
10 Ti : 0,05 – 0,25
Zr : 0,05 – 0,25
Mn < 0,4
Zn < 0,3
Ni < 0,4
15 autres éléments < 0,10 chacun et 0,30 au total, reste aluminium.
2. Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en silicium est comprise entre 6,5 et 7,5%.
- 20 3. Pièce selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que sa teneur en fer est inférieure à 0,3%.
4. Pièce selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que sa teneur en cuivre est comprise entre 0,4 et 0,7%.
- 25 5. Pièce selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que sa teneur en magnésium est comprise entre 0,25 et 0,5%.
6. Pièce selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les teneurs en %
30 en magnésium et en cuivre sont telles que : $0,3\text{Cu} + 0,18 < \text{Mg} < 0,6$
7. Pièce selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que sa teneur en titane est comprise entre 0,08 et 0,20%.

8. Pièce selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que sa teneur en zirconium est comprise entre 0,12 et 0,18%.

5 9. Pièce selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que sa teneur en manganèse est comprise entre 0,1 et 0,3%.

10. Pièce selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que sa teneur en zinc est inférieure à 0,1%.

10

11. Pièce selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que sa teneur en nickel est inférieure à 0,1%.

12. Pièce selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle est traitée
15 par mise en solution, trempe et revenu à l'état T6 ou T7.

13. Pièce selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est une culasse ou un carter de moteur d'automobile ou d'avion.